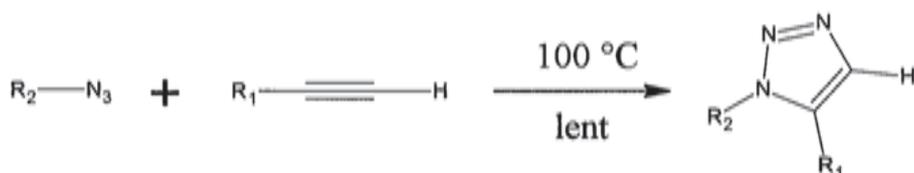


4. Des procédés catalytiques plus performants, verts et sélectifs : exemple de la cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre (I)

La cycloaddition de Huisgen est une transformation très utile qui permet de lier deux réactifs insaturés avec formation d'hétérocycles à cinq atomes très variés. Découverte au 19^{ème} siècle avec l'acétylène (éthyne), elle a été développée au milieu du 20^{ème} siècle par Huisgen qui lui a donné son nom.

L'exemple le plus classique met en jeu des azotures d'alkyle R_2-N_3 et des alcynes terminaux $R_1-C\equiv C-H$.

Les azotures sont très utiles pour introduire de l'azote dans une structure chimique. Ils sont très stables vis-à-vis de l'eau et du dioxygène, ce qui en fait une famille de réactifs de choix.



4.1. La cycloaddition de Huisgen

Q31. Écrire une forme 1,3-dipolaire de Lewis de la molécule non cyclique d'azoture d'alkyle R_2-N_3 .

Q32. Par analogie avec la réaction de Diels-Alder, proposer un mécanisme formel pour la réaction de cycloaddition concertée entre cet azoture et un alcyne terminal.

Q33. Discuter du problème de régiosélectivité de cette transformation.

4.2. L'apport de la catalyse par un complexe du cuivre (I)

« Le cuivre est un élément merveilleux : il est parfait à tous égards »
Theodore Gray, Atomes

K. B. Sharpless a montré en 2002 qu'un complexe du cuivre (I) pouvait accélérer la réaction et résoudre le problème de régiosélectivité dans la formation des hétérocycles.

D'autre part, la synthèse peut être réalisée dans l'eau, avec un très bon rendement.

Sharpless introduit alors le concept de **chimie click** pour nommer ce type innovant de synthèse, propre, rapide, efficace, sélective.

On peut lire le protocole de synthèse du régioisomère A sur la publication d'origine (K.B. Sharpless, *Angewandte.Chem.Int. Ed* 2002, 41, n°14) :

« Protocole opératoire : Les deux réactifs 17-éthynylestradiol (888 mg, 3 mmol) et (S)-3-azidopropane-1,2-diol (352 mg, 3 mmol) sont mis en suspension dans un mélange équimolaire d'eau et d'alcool tertibutylique (12 mL). On ajoute ensuite de l'acide

ascorbique (0,3 mmol, 300 μL d'une solution aqueuse à 1mol.L^{-1} fraîchement préparée), puis du sulfate de cuivre (II) pentahydraté (7,5 mg, 0,03 mmol, dans 100 μL d'eau). Ce mélange hétérogène est ensuite soumis à une agitation vigoureuse pendant une nuit (15h), suite à laquelle il s'est clarifié ; l'analyse par chromatographie sur couche mince indique à ce stade une consommation totale des réactifs. On dilue alors le mélange réactionnel par addition de 50 mL d'eau, on le refroidit dans la glace, avant filtration du précipité blanc ainsi formé. Ce précipité est lavé avec 2×25 mL d'eau froide, puis séché sous vide. On obtient ainsi 1,17 g de produit pur (poudre de couleur blanc cassé et de point de fusion 228 - 230 $^{\circ}\text{C}$). »

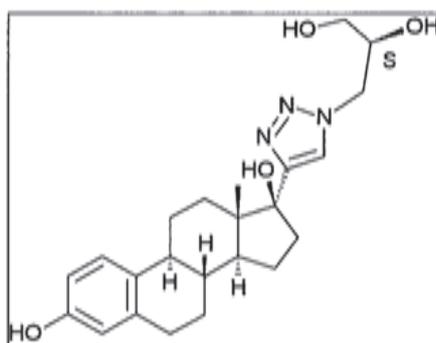


Figure 9 : régioisomère A

Q34. Écrire l'équation de la réaction sans faire apparaître la stéréochimie.

Q35. Justifier l'indication S dans l'encadré de la **figure 9**.

Bien qu'on puisse utiliser directement des sels de cuivre (I), il est plus simple d'utiliser du sulfate de cuivre (II) en présence d'un additif, comme décrit dans le protocole de Sharpless.

Q36. Écrire l'équation de réaction permettant de modéliser la formation in situ de cuivre (I) à partir du cuivre (II).

Q37. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Q38. Des élèves de seconde année de classes préparatoires de la voie PC ont réalisé cette synthèse dans le cadre des travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) avec le jus d'une seule orange ou avec un comprimé de vitamine C : en exploitant les données figurant en **annexe 3**, commenter ces choix.

Q39. La température de fusion du produit formé n'est pas répertoriée dans les tables. Proposer une technique qui peut contribuer à identifier le produit.

Q40. Calculer le rendement de cette synthèse et conclure sur sa régiosélectivité.

On définit :

- la charge catalytique : quantité de catalyseur pour 100 mol de réactif ;
- le « turnover number » : nombre de cycles catalytiques effectués par le cuivre (I) ;
- la « turnover frequency » : nombre de cycles catalytiques effectués par heure.

Q41. Les données fournies permettent-elles de déterminer les valeurs de ces trois grandeurs ? Si oui, les calculer.

On peut lire sur la publication de Sharpless pour le régioisomère A :

« $^1\text{H NMR}$, [D6] DMSO.

$\delta = 8.97(s, 1H)$, $7.77(s, 1H)$, $6.95(d, J = 8.3\text{ Hz}, 1H)$, $6.45(dd, J = 8.3, 2.3\text{ Hz}, 1H)$, $6.41(d, J = 2.3\text{ Hz}, 1H)$, $5.13(m, 1H)$, $5.09(d, J = 2.9\text{ Hz}, 1H)$, $4.83(m, 1H)$, $4.46(m, 1H)$, $4.21(m, 1H)$, $3.81(m, 1H)$, $3.26(m, 1H)$, $2.67(m, 2H)$, $2.35(m, 1H)$, $2.08(m, 1H)$, $1.96(m, 1H)$, $1.89 \pm 1.77(m, 3H)$, $1.63(m, 1H)$, $1.48 \pm 1.12(m, 6H)$, $0.91(s, 3H)$, $0.74\text{ ppm}(s, 1H)$. »

Q42. Que signifie [D6] ? On rappelle que le DMSO est le solvant diméthylsulfoxyde.

Q43. Attribuer les cinq signaux les plus déblindés de A et justifier leur multiplicité. Les résultats seront présentés sous forme de tableau.

QP44. Utiliser tout ou partie des informations fournies dans ces parties 4.1 et 4.2 pour concevoir une activité de groupe ou une activité individuelle à proposer à des élèves en fin d'année de terminale STL-SPCL. Les objectifs et les attendus de l'activité seront clairement définis. On identifiera les compléments d'information éventuels à apporter selon le type d'activité choisi.

4.3. Le cycle catalytique

La figure 10 illustre le cycle catalytique proposé par Sharpless dans sa publication :

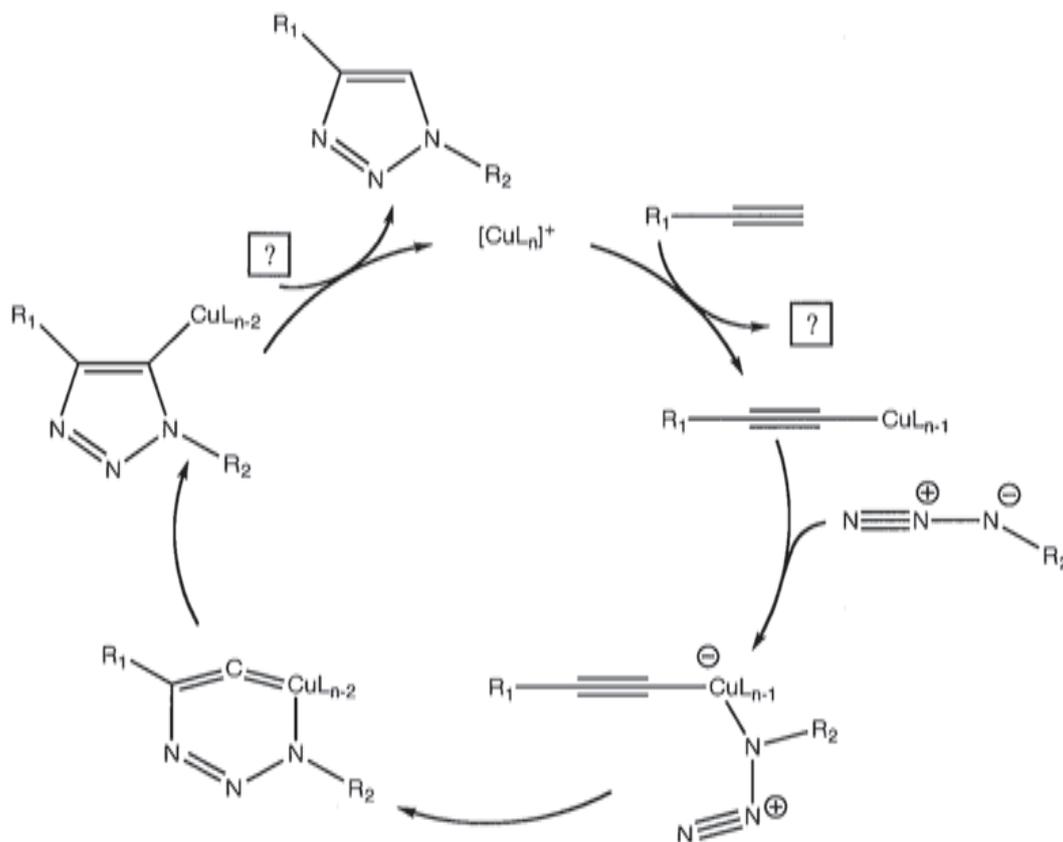


Figure 10 : cycle catalytique proposé par K. B. Sharpless. L peut représenter une molécule de solvant ou un autre ligand.

Q45. Les alcynes terminaux sont des composés acides caractérisés par un pK_a de l'ordre de 25. Quel effet produit la complexation sur l'acidité ? On rappelle que la réaction a lieu en milieu aqueux.

Q46. a. Quelle entité doit figurer à la place des points d'interrogation du cycle ?
 b. Expliquer comment retrouver l'équation de réaction à partir du cycle catalytique.
 c. Identifier le catalyseur.

Q47. Que permet de justifier le processus modélisé par ce cycle catalytique par rapport au processus direct étudié en partie 4.1. ?

4.4. Influence du ligand : amélioration du processus par modification du ligand

Depuis une dizaine d'années, on cherche à améliorer les conditions réactionnelles, en particulier en modifiant les ligands. Plusieurs équipes, dont celles de Didier Astruc et Jean-Marc Vincent à Bordeaux, ont montré que le ligand HBT ou hexabenzyltren, avec tren = tri(aminoéthyl)amine, enrichit le métal par son effet électrodonneur et rend la catalyse encore plus performante : la vitesse est multipliée par un facteur 50.

La synthèse en deux étapes du complexe 1 est détaillée sur la **figure 11** :

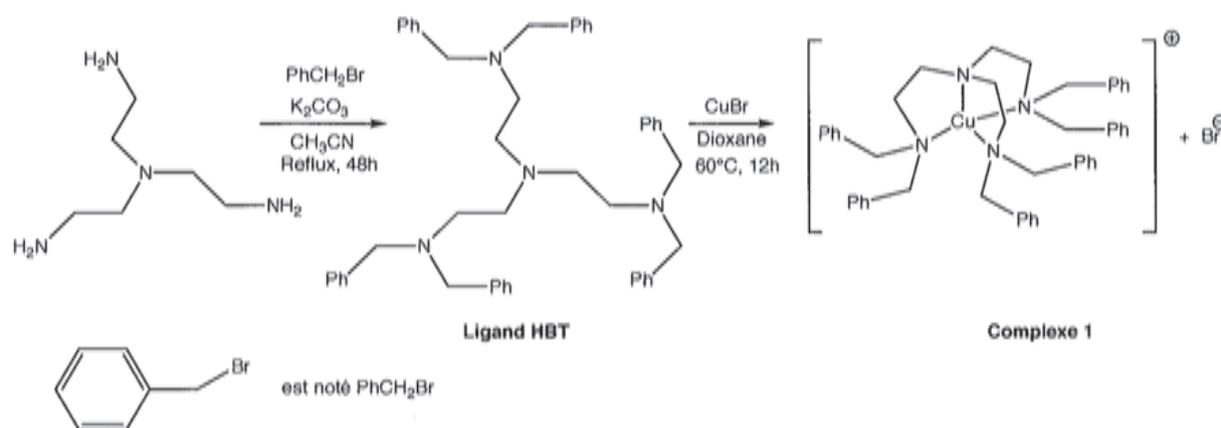


Figure 11 : synthèse du complexe 1

Q48. Préciser la stœchiométrie en dérivé bromé et en carbonate de potassium dans la première étape.

Q49. Proposer un mécanisme pour cette première étape. On ne l'écrira qu'une seule fois avec une formule générique.

Q50. Comment qualifier ce ligand HBT ? En déduire la structure géométrique probable du complexe **1**.

Q51. Proposer une interprétation à la très grande stabilité du complexe **1**.

La **figure 12** illustre une nouvelle proposition de cycle (le groupe benzyle Ph-CH_2 est noté R) :

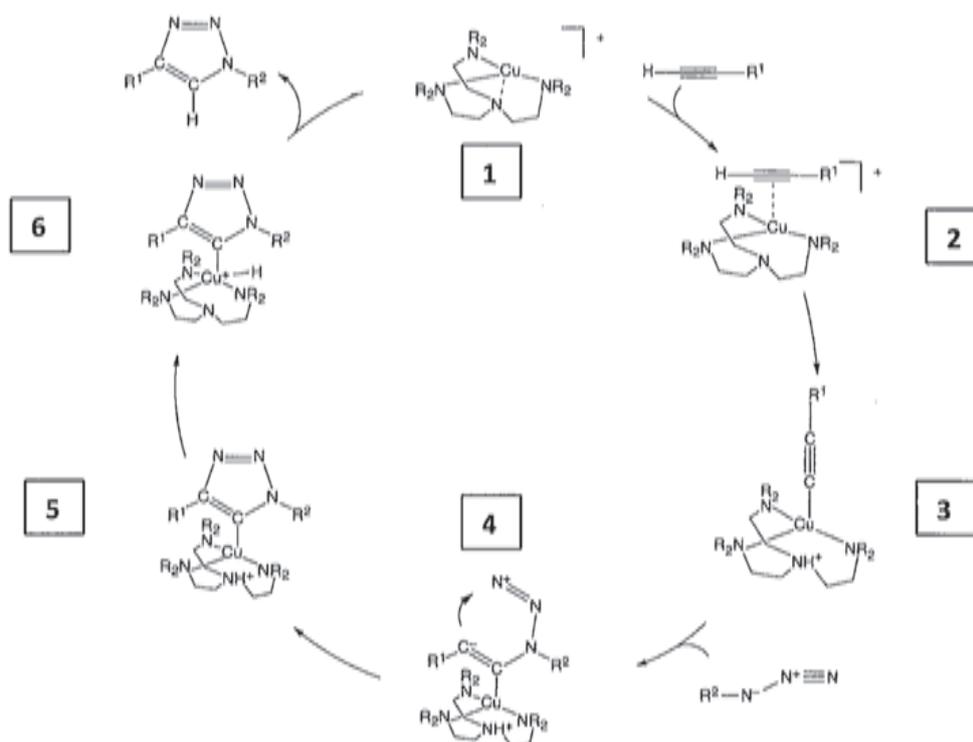


Figure 12 : cycle catalytique proposé par Didier Astruc en 2013
 Pour une meilleure compréhension, Didier Astruc note les charges soit sur des atomes précisément identifiés, soit sur le complexe global.

Q52. Citer deux rôles de la fonction amine mis en évidence au cours de ce cycle.

Q53. Interpréter simplement le changement de coordination de l'alkyne dans l'étape 2 → 3.

Q54. En analysant la transformation mise en jeu dans l'étape 3 → 4, interpréter la modification de réactivité de l'alkyne par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination.

Q55. On s'intéresse au nombre d'électrons de valence des complexes du cuivre numérotés de **1** à **6** intervenant dans le cycle de la **figure 12** ainsi qu'au nombre d'oxydation du cuivre dans ces complexes. Compléter le tableau suivant, c'est-à-dire déterminer n.o.1 et n.o.6. ainsi que n.e.v.1 et n.e.v.6.

Complexes	Nombre d'électrons de valence du complexe (n.e.v.)	Nombre d'oxydation du cuivre (n.o.)
1	n.e.v.1	n.o.1
2	18	I
3	18	I
4	18	I
5	18	I
6	n.e.v.6	n.o.6

Q56. Attribuer à l'étape $6 \rightarrow 1$ un nom de processus élémentaire parmi les noms suivants :

- coordination de ligand
- dissociation
- substitution de ligand
- addition oxydante
- élimination réductrice
- insertion-migration
- élimination non réductrice
- réaction sur les ligands

Commenter le lien entre ce nom et la variation du nombre d'oxydation du métal au cours de ce processus élémentaire.

Q57. Quel intérêt voyez-vous à utiliser le complexe **1** très stable ?

ANNEXES

Annexe 1 : Données

Annexe 2 : Extraits de programmes officiels

Annexe 3 : Documents

ANNEXE 1 : Données

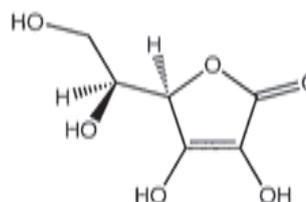
Données générales

Constante d'Avogadro	$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Rayon atomique de l'aluminium	$R_{Al} = 143 \text{ pm}$
Masse de la Terre	$m = 5,97 \cdot 10^{24} \text{ kg}$

Masses volumiques de quelques métaux ou alliages (en kg.m^{-3}) :

Acier	Plomb	Titane
7850	11350	4500

Molécule de vitamine C ou acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$:



Formules brutes associées au couple rédox de l'acide ascorbique : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

Données électrochimiques à 298 K

Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ (par rapport à l'ESH) :

Couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6_{(\text{aq})}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6_{(\text{aq})}$	$\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$	$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}$
$E^\circ(\text{V})$	0,00	1,23	0,17	0,13	0,20	-1,68

$$(RT/F) \cdot \text{Ln } 10 = 0,06 \text{ V}$$

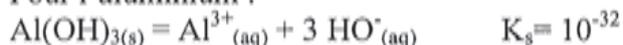
Données thermodynamiques à 298 K

Pour les couples de l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ noté AscH_2 :

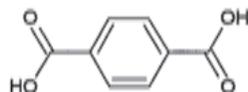
$$\text{p}K_{a1} (\text{AscH}_{2(\text{aq})}/\text{AscH}^-_{(\text{aq})}) = 4,1$$

$$\text{p}K_{a2} (\text{AscH}^-_{(\text{aq})}/\text{Asc}^{2-}_{(\text{aq})}) = 11,8$$

Pour l'aluminium :



Pour l'acide téréphtalique :
 $pK_{a1} = 3,5$ et $pK_{a2} = 4,5$



Données spectroscopiques

- Table de déplacements chimiques en spectroscopie de RMN du proton

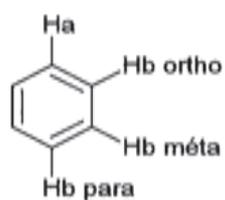
Protons	δ (ppm)
Alcènes C=C-H	4,5-6,0
Aromatiques Ar-H	6,5-8,2
Alcools R-OH	0,7-5,5
Phénols Ar-OH	4,0-12,0

- Constantes de couplages

$$J_{ab \text{ ortho}} = 6 \text{ à } 10 \text{ Hz}$$

$$J_{ab \text{ méta}} = 1 \text{ à } 3 \text{ Hz}$$

$$J_{ab \text{ para}} = 0 \text{ à } 1 \text{ Hz}$$



ANNEXE 2 : Extraits de programmes officiels

Classe de 3^{ème}

Connaissances	Capacités	Commentaires
LA MESURE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE : à quoi sert un compteur électrique ? que nous apprend une facture d'électricité ?		
L'énergie électrique E transférée pendant une durée t à un appareil de puissance nominale P est donnée par la relation $E = P.t$ Le joule est l'unité d'énergie du Système international (SI).	<i>Calculer, utiliser une formule</i>	La relation $E = P.t$ ne doit pas faire l'objet d'une vérification expérimentale. Thème de convergence : énergie

Classe de première S

OBSERVER

Couleurs et images

Comment l'œil fonctionne-t-il ? D'où vient la lumière colorée ? Comment créer de la couleur ?

Sources de lumière colorée	
Notions et contenus	Compétences attendues
Interaction lumière-matière : émission et absorption. Quantification des niveaux d'énergie de la matière. Modèle corpusculaire de la lumière : le photon. Énergie d'un photon. Relation $\Delta E = h\nu$ dans les échanges d'énergie Spectre solaire.	Interpréter les échanges d'énergie entre lumière et matière à l'aide du modèle corpusculaire de la lumière. Connaître les relations $\lambda = c/\nu$ et $\Delta E = h\nu$ et les utiliser pour exploiter un diagramme de niveaux d'énergie Expliquer les caractéristiques (forme, raies) du spectre solaire.

EXTRAIT du document « Repères pour la formation en physique-chimie au cycle terminal scientifique »

Portail national physique-chimie - Éduscol : <http://eduscol.education.fr/physique-chimie/>

L'interaction lumière-matière est fondamentale pour l'étude des transferts quantiques d'énergie en terminale S. La connaissance de la relation entre l'énergie du photon et sa fréquence est nécessaire dans la perspective du programme de terminale S sur les thèmes « Énergie, matière et rayonnement » et sur l'« Analyse spectrale ».

Classes de première et terminale STL-SPCL

Plan du programme : Enseignement de Sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire - classe de première

Enjeux sociétaux, environnementaux et économiques

- Champs d'application de la chimie et évolution des techniques
- Prise en compte de la sécurité en chimie
- La chimie face à l'environnement

Synthèses chimiques

- Synthèses et environnement
- Techniques de séparation et de purification ; contrôle de pureté
- Synthèses organiques et réactivité de quelques composés organiques
- Amélioration de la cinétique des synthèses

Analyses physico-chimiques

- Analyses physico-chimiques et environnement
- Validités et limites des tests et mesures chimiques
- Préparation de solution de concentration molaire connue
- Dosages par étalonnage : choix de l'appareil de mesure en relation avec une propriété de l'espèce dosée,
- Dosages par titrage : première approche avec des suivis colorimétrique, conductimétrique et pHmétrique.

Extrait du programme : Enseignement de Sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire - classe de première

Synthèses chimiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Synthèses et environnement Analyse de l'impact environnemental d'une synthèse. Chimie « verte », Chimie douce.</p> <p>Alternative à la pétrochimie : chimie des substances naturelles (agroressources et hémisynthèses), synthèses biotechnologiques.</p>	<ul style="list-style-type: none">- Citer les exigences en matière de chimie « verte » ou durable, en ce qui concerne les choix des matières premières, des réactions et des procédés, ainsi que d'éco-compatibilité du produit formé.- Comparer les avantages et les inconvénients de différents procédés de synthèse.- Réaliser l'extraction d'une espèce naturelle et mettre en œuvre une hémisynthèse à partir de cette espèce.- Reconnaître une hémisynthèse dans la description d'un protocole.- Citer quelques utilisations importantes des agroressources en synthèse organique et exploiter des documents pour illustrer leur part croissante en tant que

	<p>matières premières.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Citer quelques exemples importants de synthèses mettant en œuvre les biotechnologies.
<p>Séparation et purification Techniques : Distillation Recristallisation Filtration sous vide Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne. Contrôle de pureté.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une distillation simple, une distillation fractionnée, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une chromatographie. - Comparer les influences de la nature de la phase fixe et de la phase mobile sur la séparation des espèces chimiques. - Mesurer une température de fusion, un indice de réfraction. - Argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée.
<p>Amélioration des cinétiques de synthèse Facteurs cinétiques. Énergie d'activation d'une réaction. Catalyse homogène et hétérogène. Chimie douce, chimie biomimétique.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Effectuer expérimentalement le suivi temporel d'une synthèse chimique. - Décrire l'évolution de l'énergie d'un système à l'aide d'un profil réactionnel. - Proposer un protocole pour mettre en évidence les facteurs d'influence lors d'une catalyse homogène ou lors d'une catalyse hétérogène. - Interpréter, au niveau microscopique, l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration, de la température, et de la présence de catalyseur. - Comparer des vitesses de réaction dans différents solvants et discuter du rôle du solvant. - Réaliser une synthèse mettant en œuvre une catalyse dans le cadre de la chimie biomimétique.

Plan du programme : Enseignement de Sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire - classe de terminale

Synthèses chimiques

- Du macroscopique au microscopique dans les synthèses
- Des synthèses avec de meilleurs rendements
- Des synthèses forcées
- Des synthèses inorganiques
- Séparation et purification

Analyses physico-chimiques

- Préparation de solutions
- Analyses qualitative et structurale
- Dosage par étalonnage
- Dosage par titrage
- Capteurs électrochimiques
- Choix d'une technique d'analyse

Extrait du programme : Enseignement de Sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire - classe de terminale

Des synthèses avec de meilleurs rendements

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Transformation spontanée et évolution d'un système vers un état d'équilibre. Augmentation du rendement de la synthèse d'un produit :</p> <ul style="list-style-type: none">- pour une réaction de synthèse donnée par :<ul style="list-style-type: none">. élimination d'un produit, ajout d'un excès de réactif,. modification de la température ;- par changement d'un des réactifs ;- par limitation des réactions concurrentes :<ul style="list-style-type: none">. chimiosélectivité,. régiosélectivité,. stéréosélectivité.	<ul style="list-style-type: none">- Justifier le caractère spontané d'une transformation en comparant le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K.- Déterminer un rendement de synthèse.- Inventorier les paramètres qui permettent d'améliorer le rendement d'une synthèse.- Reconnaître, entre deux protocoles, le paramètre qui a été modifié et justifier son rôle sur l'évolution du rendement.- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour illustrer une amélioration du rendement d'une synthèse.- Comparer des protocoles de synthèse et choisir le plus performant (rendement, coût, respect de l'environnement).

ANNEXE 3 : Documents

Les terres rares sont-elles vraiment rares ?

D'après <http://copperalliance.fr/le-cuivre/ressources-economie-et-statistiques>

En 2010, la production minière de l'Union européenne s'est élevée à 855 316 tonnes de cuivre (source : BGS, British Geological Survey), soit environ 5,3 % de la production mondiale. Selon une étude de l'institut géologique américain (USGS), les évaluations successives ont démontré que, de façon régulière depuis 1950, il y a toujours eu, en moyenne, des réserves en cuivre pour les 40 années à venir.

D'après la Société Française de Chimie

Le cérium, élément de symbole Ce et de numéro atomique 58, est un métal gris argent. Sa structure est cubique faces centrées, sa masse molaire atomique est $M = 140,1 \text{ g.mol}^{-1}$. Il a été identifié en 1803 par Martin Heinrich Klaproth et Jöns Jakob Berzélius, et dans un état de pureté convenable par Carl Gustaf Mosander en 1825.

Le cérium est le lanthanide le plus abondant : environ 48 ppm dans l'écorce terrestre. Souvent leurs oxydes sont les sous-produits de l'exploitation d'un minerai. Les principales sources minérales du cérium sont la monazite, phosphate de terres rares et de thorium, qui est le principal minerai de thorium, la bastnæsite, fluorocarbonate de terres rares, sous-produit de l'exploitation des mines de fer.

En moyenne, le taux d'exploitation des ressources métalliques de la croûte terrestre est de 0,01 % à 0,001%.

D'après WIKIPEDIA

La croûte terrestre est la partie superficielle et solide du matériau dont est faite la Terre. C'est la partie supérieure de la lithosphère (qui constitue les plaques tectoniques). La croûte terrestre existe en deux « variétés » radicalement différentes, la croûte continentale, de composition pétrologique principalement granitoïdique, et la croûte océanique de nature essentiellement basaltique. De nombreux autres critères différencient ces deux types de croûtes : densité moyenne (2,7 contre 2,9), épaisseur caractéristique (typiquement 35 km contre environ 6 km), âge moyen des matériaux (en majorité entre 1 et 3 Ga contre moins de 200 Ma).

D'après <http://www.exxplore.fr/pages/Mines-Fer-Lorraine.php>

Le bassin de Longwy-Briey-Thionville a été le plus important car il est très concentré, il s'étend sur une portion de 30 km d'Est en Ouest et 40 km du Nord de Longwy à Homécourt soit près de 94 000 hectares.

D'Est en Ouest la couche de minerai présente un pendage de 3 degrés, cela se traduit concrètement par un affleurement à l'Est, et d'un recouvrement plus important en direction du bassin parisien. Le gisement varie donc entre 30 m et 280 m de profondeur. Voilà ce qui explique qu'il y a eu une grande majorité d'entrées de mines directement à flanc de coteau, et l'utilisation de puits pour les plus profondes.

Quelques informations concernant la vitamine C

- Une orange fournit entre 50 et 80 mg de vitamine C.

- On peut lire sur une notice de comprimés de vitamine C vendus en pharmacie :

Principes actifs

Chaque pastille contient :

- 1,2 mg d'alcool 2,4-dichlorobenzyle ;
- 0,6 mg d'amylmétacrésol ;
- 74,9 mg d'ascorbate de sodium ;
- 35,5 mg d'acide ascorbique.

Excipients

Chaque pastille contient : Rouge Cochenille A (E124), jaune Orangé S (E110), glucose, saccharose, Acide tartrique, Arôme Orange PHL-134720, propylène glycol et lévomenthol.

Les 9 pictogrammes de sécurité



Dangereux, nocif et irritant



Inflammable



Gaz sous pression



Polluant
pour l'environnement



Produit dangereux
pour la santé



Explosif



Comburant



Corrosif



Toxique